ORSAY
Série A
N° d'Ordre
1145

PARIJS

Contribution à l'étude des orthoarseniates doubles alcalins alcalino-terreux

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la Thèse de Doctorat ès-sciences physiques

enregistrée au C.N.R.S. sous le N° A.O. 8654

Najia ARIGUIB-KBIR

SOUTENUE LE 14 JUIN 1973, A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

DEVANT LE JURY

MM. H. GUÉRIN : PRESIDENT

C. MAZIÈRES
A. P. ROLLET
} EXAMINATEURS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1973 n° 3 p. 863

N° 138. — Sur les orthoarséniates doubles alcalins-alcalino-terreux. II. — Étude du système $Na_3AsO_4 — Ca_3(AsO_4)_2 — H_2O$ à 22 °C et du polymorphisme de $NaCaAsO_4$,

par Najia Ariguib-Kbir et Henri Guérin.

(Laboratoire de chimie des gaz et des combustibles, Université de Paris-Sud, Bât. 414, 91405 Orsay.)

(*Manuscrit reçu le* 18.10.72.)

Le diagramme de solubilité $Na_3AsO_4 — Ca_3(AsO_4)_2 — H_2O$ à 22 °C révèle l'existence d'un orthoarséniate double nouveau: $NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$. Celui-ci cristallise dans le système orthorhombique avec $a = 6{,}807$ Å, $b = 11{,}343$ Å et $c = 14{,}181$ Å.

Par analyse thermogravimétrique de ce sel, en courant d'air humide, nous avons isolé trois hydrates intermédiaires à 3, 2 et 1 H_2O, caractérisés par leurs spectres X.

Selon la température $NaCaAsO_4$ cristallise sous plusieurs formes que nous désignons par α, β, γ et δ: $\xrightarrow{38\ °C}$ $NaCaAsO_4$ mal cristallisé $\xrightarrow{285\ °C}$ $\delta \xrightarrow{485\ °C} \gamma \xrightarrow{765\ °C} \beta$; par trempe δ et β se transforment en α, alors que γ ne change pas

$NaCaAsO_4$ α isotype avec Na_2SO_4III, cristallise dans le système orthorhombique avec $a = 5{,}817$ Å, $b = 9{,}212$ Å, $c = 7{,}148$ Å et G.S. = D_{2h}^{17} = Cmcm. Ces résultats diffèrent de ceux de Klement et Kresse qui comparent $NaCaAsO_4$ $b.\theta$ à K_2SO_4 β.

$NaCaAsO_4\gamma$ cristallise dans le système orthorhombique type olivine avec: $a = 5{,}232$ Å, $b = 6{,}653$ Å, $c = 11{,}487$ Å et G.S. = D_{2h}^{16} = Pcmn.

Poursuivant des recherches dans le domaine des orthoarséniates doubles alcalins-alcalino-terreux (1), nous avons précédemment établi le diagramme de solubilité

$$K_3AsO_4 — Ca_3(AsO_4)_2 — H_2O \quad (2);$$

nous présentons dans ce mémoire les résultats concernant l'examen du système $Na_3AsO_4 — Ca_3(AsO_4)_2 — H_2O$ à 22 °C et plus particulièrement l'étude du sel double caractérisé.

Techniques expérimentales.

Nous avons mis à l'agitation à 22 °C dans des flacons en polyéthylène des mélanges d'orthoarséniate trisodique dodécahydraté, obtenu par évaporation d'une solution d'orthoarséniate disodique transformé en trisodique par addition de soude, d'orthoarséniate tricalcique (Guérin, 1941) (5) et d'eau. L'évolution de la réaction a été suivie au microscope polarisant. L'établissement des équilibres a été vérifié par analyse du reste et de la solution; ceux-ci n'ont été atteints qu'après une agitation de six mois à un an.

Dans les restes et dans les solutions, le sodium a été dosé par spectrophotométrie de flamme en prenant soin d'utiliser des solutions témoins de même pH que les solutions à doser.

Le calcium a été déterminé par complexométrie à l'EDTA (2).

L'étude radiocristallographique des formes stables à température ambiante a été conduite grâce au dispositif de diffraction des rayons X et aux techniques de calcul décrits dans le précédent mémoire (2). Les radiogrammes en montée de température ont été obtenus (*) sur chambre Guinié-Lainé(Nonius) avec rayonnement CuKα; ceux en paliers de température (*) avec un diffractomètre Philips PW 1010 équipé d'une chambre à haute température de création CRX/CMP, le rayonnement étant aussi CuKα.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été opérée à l'aide d'une thermobalance ADAMEL équipée avec un dispositif permettant d'effectuer la déshydratation en courant d'air sec ou humide, et l'analyse thermique différentielle (ATD) avec un microanalyseur thermique différentiel M 1 A sous licence du CNRS, associé à un graphispot type GRS permettant l'enregistrement de T et ΔT en fonction du temps.

(*) Nous remercions Monsieur Barde de la Division Études et Essais physico-chimiques de l'EDF (Chatou), et Monsieur Poirier du Laboratoire Central de Rhône-Progil (Antony), d'avoir bien voulu effectuer les radiogrammes d'une part en montée de température et d'autre part en paliers de température.

Résultats.

1° *Étude du système* $Na_3AsO_4 — Ca_3(AsO_4)_2 — H_2O$.

La méthode des restes, confirmée par l'analyse directe des sels séchés à l'air, montre que dans le diagramme de solubilité, à 22 °C, il n'existe qu'un seul orthoarséniate double: $NaCaAsO_4$, qui cristallise avec 7,5 H_2O. La très faible solubilité de l'orthoarséniate tricalcique diminue quand la concentration en arséniate trisodique augmente, de telle sorte que la courbe de solubilité est confondue avec l'axe des concentrations en Na_3AsO_4. Dans ces conditions, il est pratiquement inutile de reproduire le diagramme qui est déterminé par ses deux points doubles dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

Solutions		Solides
% Na_3AsO_4	% $Ca_3(AsO_4)_2$	
1,28	$2,3.10^{-3}$	$Ca_3(AsO_4)_2.5\ H_2O$ (9) + $NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$
14,35	$<10^{-4}$	$NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$ + $Na_3AsO_4.12\ H_2O$

2° *Étude de* $NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$.

Radiocristallographie.

$NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$ se présente au microscope polarisant en prismes à extinction droite dont la dimension maximale peut atteindre 0,5 mm.

Le dépouillement du spectre X de poudre de cet arséniate montre qu'il cristallise dans le système orthorhombique avec

$a = 6{,}807 \pm 0{,}003$ Å
$b = 11{,}343 \pm 0{,}004$ Å
$c = 14{,}181 \pm 0{,}004$ Å.

Le tableau II indique les distances réticulaires observées et calculées ainsi que les indices des 57 premières raies du spectre de poudre. Les extinctions relevées sur ce spectre n'ont pas permis de déterminer le groupe d'espace.

TABLEAU II

$NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$.

Int. vis.	d (Å) obs.	d (Å) calc.	$h\ k\ l$
m	8,85	8,86	0 1 1
m	6,13	6,14	1 0 1
FF	5,834	5,837	1 1 0
FF	5,671	5,672	0 2 0
FFF	4,507	4,507	1 1 2
FFF	4,429	4,429	0 2 2
fff	4,169	4,166	1 2 1
ff	3,545	3,546	0 0 4
m	3,405	3,404	2 0 0
F	3,306	3,306	1 3 0
F	3,030	3,031	1 1 4
FF	3,006	3,007	0 2 4
FF	2,918	2,919	2 2 0
f	2,836	2,836	0 4 0
FF	2,699	2,699	2 2 2
fff	2,633	2,633	0 4 2
fff	2,619	2,618	1 0 5
fff	2,574	2,574	1 4 1
fff	2,490	2,491	2 3 1
m	2,455	2,456	2 0 4
FFF	2,417	2,418	1 3 4
m	2,2528	2,2534	2 2 4
f	2,2138	2,2146	0 4 4
m	2,1896	2,1910	1 1 6
f	2,1804	2,1819	0 2 6
		2,1788	2 4 0
m	2,1227	2,1232	3 1 2
FF	2,0824	2,0841	3 2 1
		2,0827	2 4 2
f	2,0596	2,0596	1 5 2
m	1,9455	1,9458	3 3 0
m	1,9449	1,9419	1 0 7
f	1,9213	1,9228	1 3 6
m	1,8556	1,8564	2 4 4
fff	1,8401	1,8399	1 5 4
FF	1,8353	1,8372	1 2 7
		1,8369	2 2 6
m	1,8146	1,8157	0 4 6
F	1,7711	1,7720	3 0 5
		1,7717	0 5 5
FF	1,7052	1,7058	3 3 4
FF	1,7010	1,7020	4 0 0
		1,6998	1 6 3
fff	1,6902	1,6914	3 2 5
m	1,6685	1,6682	0 6 4
m	1,6529	1,6528	2 6 0
ff	1,6097	1,6100	0 7 1
		1,6096	2 6 2
ff	1,6019	1,6023	1 4 7
		1,6021	2 4 6
m	1,5911	1,5914	1 5 6
m	1,5622	1,5623	1 3 8
fff	1,5392	1,5389	1 7 2
fff	1,5342	1,5353	1 0 9
		1,5344	4 0 4
fff	1,5149	1,5152	2 2 8
fff	1,4984	1,4980	2 6 4
fff	1,4766	1,4764	0 6 6
fff	1,4616	1,4617	3 5 4
fff	1,4477	1,4475	4 1 5
fff	1,4411	1,4405	1 7 4
fff	1,4301	1,4294	4 4 2
mf	1,3772	1,3782	1 1 10
mf	1,3549	1,3554	5 0 1
		1,3552	4 5 1
m	1,3474	1,3495	4 4 4

La densité de $NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$ mesurée au picnomètre, dans le bromobenzène à 24 °C, a pour valeur 2,04, ce qui impose 4 motifs par maille d'où $d_{cal} = 2{,}04_5$.

Déshydratation.

Pour confirmer le degré d'hydratation de l'orthoarséniate de sodium et de calcium obtenu dans le diagramme, nous l'avons chauffé à 900 °C et avons constaté qu'il perd bien l'équivalent de 7,5 molécules d'eau par molécule d'arséniate.

Par ailleurs, en procédant à la déshydratation de $NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$, sous différentes atmosphères et à des températures variables, nous avons isolé plusieurs hydrates intermédiaires :

a) dans un dessiccateur, à température ordinaire, apparaissent trois hydrates selon la tension de vapeur d'eau. Les résultats sont groupés dans le tableau III;

TABLEAU III

Tension de vapeur d'eau en mmHg..	$\simeq 0$	1,5	3,3
$NaCaAsO_4.nH_2O$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$

b) dans une étuve à 60 °C et en atmosphère ambiante, il se forme $NaCaAsO_4.H_2O$;

c) *ATG en courant d'air sec:* la déshydratation de $NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$ à la thermobalance, en courant d'air sec, 300 cm³/mn et en température croissante, 8 °C/h jusqu'à 300 °C et 300 °C/h au-delà, débute à la température ordinaire et semble se dérouler en deux étapes (fig. 1*a*); on remarque, en effet, sur le thermogramme un changement de pente vers 80 °C, correspondant à la perte d'environ 6,5 H_2O par molécule, donc à la formation du monohydrate; le produit anhydre ne s'obtient qu'au-delà de 630 °C;

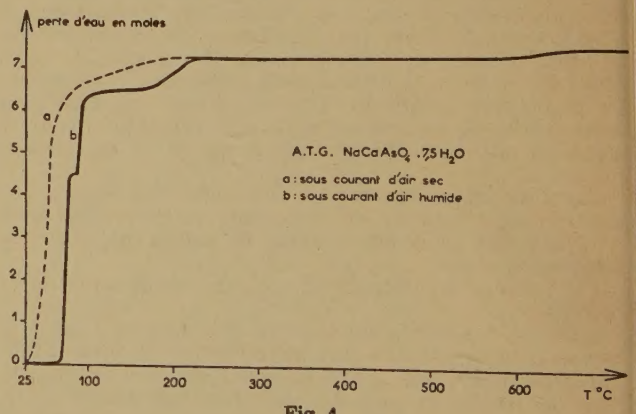

Fig. 1.

d) *ATG en courant d'air humide:* pour obtenir les différents hydrates intermédiaires, révélés par les essais précédents; et pour améliorer leur état de cristallisation, nous avons reproduit l'ATG du paragraphe *c*, dans un courant d'air humide dont la tension de vapeur d'eau ne dépasse pas 150 mmHg.

Pour réaliser cette expérience, on procède de la manière suivante : lorsque le four est à une température θ inférieure à 70 °C, on fait passer l'air dans un saturateur, chauffé progressivement de façon que sa température θ′ reste inférieure d'au moins 10 °C à θ ce qui évite toute condensation d'eau sur le produit. Lorsque le four atteint une température θ supérieure ou égale à 70 °C, le saturateur est maintenu à 60 °C, ce qui correspond à une tension de vapeur d'eau d'environ 150 mmHg.

TABLEAU IV

$NaCaAsO_4.3\ H_2O$.

Int. vis.	d (Å)	Int. vis.	d (Å)
F	11,72	apv	2,559
m	5,86	apv	2,521
mf	5,11	f	2,427
m	5,06	fff	2,416
apv	4,43	f	2,298
FF	3,898	apv	2,214
m	3,821	apv	2,197
ff	3,519	f	2,109
ff	3,499	m	1,956
f	3,449	f	1,941
apv	3,382	fff	1,915
ff	3,327	apv	1,881
mF	3,301	fff	1,787
FFF	3,094	m	1,772
mF	3,041	m	1,703
FF	2,891	m	1,691
fff	2,869	fff	1,676
mF	2,842	apv	1,650
mf	2,776	ff	1,624
m	2,642	apv	1,581
mf	2,617	fff	1,522
fff	2,605	f	1,506
fff	2,569		

TABLEAU V

$NaCaAsO_4.2\ H_2O$.

Int. vis.	d (Å)	Int. vis.	d (Å)
m	10,54	mF	3,00
mf	5,60	mF	2,79
mf	5,19	fff	2,40
fff	4,09	fff	2,10
fff	3,94	fff	1,97
fff	3,78	mf	1,95
ff	3,40	ff	1,81
ff	3,38	ff	1,70
ff	3,23	fff	1,65
fff	3,10		

TABLEAU VI

$NaCaAsO_4.H_2O$.

Int. vis.	d (Å)	Int. vis.	d (Å)
FF	8,63	fff	2,24
FF	5,30	fff	2,18
FFF	5,19	fff	2,14
fff	4,52	f	2,08
ff	4,31	ff	2,03
FFF	3,81	ff	1,96
f	3,48	F	1,95
f	3,40	f	1,94
f	3,31	fff	1,90
m	3,24	ff	1,77
mf	3,16	ff	1,74
FF	3,11	fff	1,72
m	2,95	mf	1,71
F	2,85	mf	1,66
ff	2,65	fff	1,60
mF	2,57	fff	1,59
ff	2,56	fff	1,55
ff	2,52	fff	1,48
m	2,47	f	1,44
fff	2,29	ff	1,43
fff	2,27	fff	1,42

La courbe obtenue (fig. 1*b*) présente deux paliers; le premier débute à 70 °C et correspond à la formation de $NaCaAsO_4.3\ H_2O$; le deuxième à 80 °C avec apparition de $NaCaAsO_4.H_2O$. Ce monohydrate ne commence à perdre nettement son eau qu'à 150 °C. Le produit anhydre ne s'obtient qu'au-delà de 630 °C bien que la diffraction aux rayons X révèle son existence sous forme bien cristallisée dès 190 °C. Par ailleurs, des essais opérés à diverses températures constantes ont montré qu'à 75 °C et en courant d'air humide, on pouvait isoler un bihydrate.

Les hydrates à 3, 2 et 1 H_2O, ainsi obtenus, sont caractérisés par leurs distances réticulaires que l'on a rassemblées dans les tableaux IV, V, VI.

e) *ATD à l'air ambiant:* l'ATD de $NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$ (fig. 2*a*) n'a pas permis de distinguer toutes les phases de la déshydratation révélées par l'ATG et qui en fait ne se manifestent qu'en courant d'air humide à des températures très rapprochées. Toutefois, on observe un grand pic endothermique à 85 °C et un léger effet endothermique aussi vers 220 °C. Ensuite apparaît un pic exothermique à 360 ± 20 °C, le produit que l'on obtient alors par trempe est le premier à présenter un spectre X avec des raies fines, depuis le début de l'ATD.

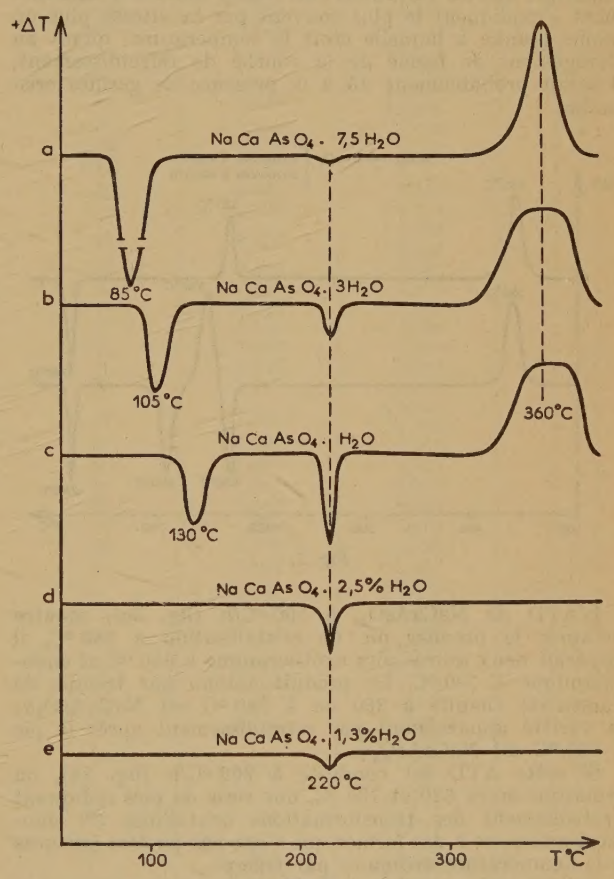

Fig. 2.

Si l'on observe les thermogrammes correspondant aux hydrates à 3 et 1 H_2O (fig. 2*b* et *c*) et aux arséniates obtenus par ATG en courant d'air humide à 190 et 340 °C, lesquels contiennent environ 2,5 et 1,3 % d'eau (fig. 2*d* et *e*), on remarque que la déshydratation des deux premiers s'opère en deux étapes, d'abord, respectivement à 105 et 130 °C, puis pour les deux à 220 °C; celle des autres à 220 °C, ce qui mettrait en évidence l'existence d'un hydrate inférieur à $NaCaAsO_4.H_2O$, mais le pic de cris-

tallisation très net dans le cas où le produit de départ est l'arséniate à 7,5 H_2O, l'est moins pour les hydrates à 3 et 1 H_2O et n'apparaît plus pour $NaCaAsO_4$ à 2,5 et 1,3 % d'eau, qui présentaient déjà la première forme cristallisée de $NaCaAsO_4$. L'eau résiduelle qu'ils contiennent ne fait donc pas partie de l'édifice cristallin.

3° *Polymorphisme de* $NaCaAsO_4$.

L'ATD et la diffraction des rayons X en fonction de la température nous révèlent pour $NaCaAsO_4$ l'existence de plusieurs états polymorphiques que nous désignerons par α, β, γ et δ.

Étude par A.T.D. et diffraction des rayons X sur produits trempés.

Comme dans le cas de Na_2SO_4 (7), la courbe d'analyse thermique différentielle de $NaCaAsO_4$ peut présenter des allures différentes d'un essai à l'autre (fig. 3). Nous avons remarqué que les variations entre deux courbes d'échauffement s'expliquent le plus souvent par la vitesse plus ou moins grande à laquelle croît la température; quant au changement de forme de la courbe de refroidissement, il serait probablement dû à la présence de germes cristallins.

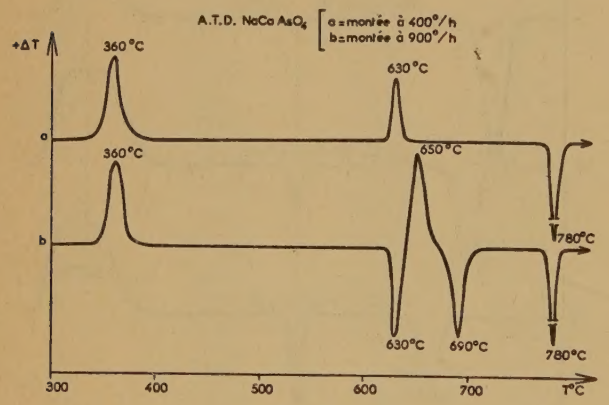

Fig. 3.

L'ATD de $NaCaAsO_4$, à 400 °C/h (fig. 3*a*), montre qu'après le premier pic de cristallisation à 360 °C, il apparaît deux autres pics exothermique à 630 °C et endothermique à 780 °C. Le produit obtenu par trempe de l'arséniate chauffé à 360 ou à 780 °C est $NaCaAsO_4\alpha$; la variété apparaissant par refroidissement après le pic à 630 °C est $NaCaAsO_4\gamma$.

Si cette ATD est conduite à 900 °C/h (fig. 3*b*), on remarque entre 620 et 780 °C, une série de pics indiquant probablement des transformations cristallines (*) donnant naissance à des formes qui n'ont pas pu être amenées à la température ordinaire par trempe.

Par refroidissement lent, trois thermogrammes peuvent être obtenus: le plus fréquent est celui caractérisé par un pic exothermique à 620 °C qui correspond à la transformation réversible, avec retard, de β en α; quelquefois on obtient des courbes de refroidissement présentant soit un pic exothermique vers 710 °C avec apparition de γ, soit deux pics exothermiques à 710 et 620 °C et formation de $\alpha + \gamma$.

(*) L'interprétation délicate des thermogrammes nous a été facilitée par les conseils de Monsieur le Professeur Mazières que nous remercions.

Étude par diffraction des rayons X en fonction de la température.

a) Montée de température continue.

En suivant aux rayons X d'une manière continue les transformations dues à la chauffe de $NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$, à 20 °C/h, on remarque qu'après déshydratation la structure du produit change plusieurs fois; les températures de transition sont groupées dans le tableau VII.

b) Montée de température par paliers de 100 en 100 °C.

Le produit de départ est $NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$, chaque prise d'essai est portée 2 h à la température choisie. Les différentes étapes de la cristallisation de $NaCaAsO_4$ mises en évidence par cette méthode sont en accord avec les résultats du tableau VII.

Si nous rapprochons les résultats de l'ATD et ceux de la diffraction des rayons X en fonction de la température nous remarquons que $NaCaAsO_4\delta$ et β se transforment par trempe en α et que $NaCaAsO_4\gamma$ stable jusqu'à 765 °C ne change pas de structure au refroidissement. Ainsi nous n'avons pu isoler, à basse température, que les formes α et γ dont nous avons déterminé les paramètres avec précision; quant à δ et β, nous ne les avons caractérisés que par leurs distances réticulaires rassemblées dans les tableaux VIII et IX.

TABLEAU VII

θ °C ± 5 °C	Phases obtenues
38	mal cristallisée
285	$NaCaAsO_4\delta$
480	$NaCaAsO_4\gamma$
765	$NaCaAsO_4\beta$

TABLEAU VIII

Distances réticulaires de $NaCaAsO_4\delta$ *mesurées à 400 °C.*

I/I_0	D (Å)	I/I_0	D (Å)	I/I_0	D (Å)
2	5,60	15	3,05	10	2,03
5	4,57	40	2,93	4	1,98
7	4,49	10	2,87	2	1,95
7	4,30	20	2,83	2	1,90
30	4,10	20	2,80	4	1,84
30	3,97	20	2,73	2	1,82
9	3,67	2	2,45		
5	3,52	2	2,32		
7	3,35	5	2,17		
6	3,18	2	2,07		

TABLEAU IX

Distances réticulaires de $NaCaAsO_4\beta$ *mesurées à 900 °C.*

I/I_0	D (Å)	I/I_0	D (Å)	I/I_0	D (Å)
10	4,88	80	2,82	5	1,87
20	4,78	5	2,40	10	1,78
90	4,07	8	2,23	15	1,63
25	3,77	10	2,22	10	1,60
70	2,97	30	2,03	10	1,55

Étude radiocristallographique de $NaCaAsO_4\alpha$ et γ.

Dans le cadre de recherches sur les produits de formule générale $ABXO_4$, quelques auteurs se sont intéressés à certains arséniates doubles $M^IM^{II}AsO_4$. C'est ainsi que Klement et Kresse (6) signalent pour $NaCaAsO_4$ deux formes basse et haute température, dont ils déterminent les paramètres par analogie avec $K_2SO_4\alpha$ et β.

Étant donné que nous avons trouvé, en plus de la forme haute température, deux formes α et γ à basse et moyenne température, nous avons entrepris la mesure des paramètres de ces deux mailles.

De la même façon que Le Flem et Olazcuaga (4), reprenant l'étude de $NaCaVO_4$, ont montré que ce vanadate n'est pas comparable à $K_2SO_4\beta$ comme l'avaient indiqué Klement et Kresse, nous avons constaté que $NaCaAsO_4\alpha$ ou basse température n'est pas non plus analogue à $K_2SO_4\beta$ mais à Na_2SO_4III indexé par Fischmeister (3). $NaCaAsO_4\alpha$ cristallise donc dans le système orthorhombique dont le groupe spatial est $D_{2h}^{17}=Cmcm$ et non $D_{2h}^{16}=Pnma$ comme le signalaient Klement et Kresse. Dans le tableau X, nous avons réuni les paramètres et les densités données par Klement et Kresse et ceux que nous avons trouvés.

TABLEAU X

Paramètres en (Å)	Klement et Kresse	Présent travail
.....	5,36	5,817 ± 0,005
.....	9,76	9,212 ± 0,002
.....	7,26	7,148 ± 0,002
Densité		
Mesurée	3,45	3,51
Calculée	3,53	3,50

TABLEAU XI

$NaCaAsO_4\alpha$.

Int. vis.	d obs. (Å)	d calc. (Å)	$h\ k\ l$
fff	4,92	4,92	1 1 0
fff	4,65	4,61	0 2 0
FFF	4,05	4,05	1 1 1
FF	3,87	3,87	0 2 1
F	3,575	3,575	0 0 2
FFF	2,909	2,909	2 0 0
FFF	2,892	2,892	1 1 2
fff	2,825	2,824	0 2 2
FFF	2,716	2,715	1 3 0
fff	2,540	2,539	1 3 1
fff	2,460	2,458	2 2 0
fff	2,326	2,325	2 2 1
apv	2,302	2,303	0 4 0
f	2,162	2,162	1 3 2
f	2,117	2,117	0 2 3
mF	2,025	2,026	2 2 2
m	1,936	1,936	0 4 2
f	1,834	1,834	3 1 1
F	1,791	1,791	1 3 3
F	1,787	1,787	0 0 4
apv	1,750	1,750	2 4 1
apv	1,712	1,711	2 2 3
apv	1,705	1,705	1 5 1
mf	1,675	1,676	3 1 2
mf	1,640	1,639	3 3 0
m	1,612	1,612	2 4 2
fff	1,577	1,576	1 5 2
apv	1,535	1,535	0 6 0
ff	1,523	1,523	2 0 4
mF	1,493	1,493	1 3 4
		1,490	3 3 2
f	1,4541	1,4543	4 0 0
apv	1,4405	1,4390	2 4 3
fff	1,4137	1,4137	1 5 3
fff	1,3731	1,3730	1 1 5
apv	1,3661	1,3655	0 2 5
apv	1,3620	1,3614	4 2 1
apv	1,3584	1,3576	2 6 0
apv	1,3522	1,3507	3 3 3
fff	1,3457	1,3471	4 0 2
fff	1,3337	1,3337	2 6 1

TABLEAU XII

$NaCaAsO_4\gamma$.

Int. vis.	d (Å) obs.	d (Å) calc.	$h\ k\ l$
FF	4,76	4,76	1 0 1
FFF	4,347	4,347	0 1 2
mF	4,116	4,113	1 1 0
mF	3,871	3,872	1 1 1
		3,868	1 0 2
F	3,327	3,327	0 2 0
		3,344	1 1 2
F	3,090	3,090	1 0 3
FFF	2,802	2,802	1 1 3
FFF	2,727	2,727	1 2 1
m	2,637	2,637	0 1 4
mf	2,550	2,551	2 0 1
mf	2,520	2,522	1 2 2
		2,518	1 0 4
mF	2,382	2,382	2 1 1
f	2,171	2,174	0 2 4
f	2,160	2,160	2 0 3
f	2,104	2,104	1 0 5
f	2,069	2,069	0 3 2
f	2,057	2,056	2 2 0
ff	2,007	2,006	1 1 5
m	1,936	1,936	2 2 2
		1,934	2 0 4
fff	1,924	1,924	1 3 2
m	1,857	1,857	2 1 4
m	1,840	1,840	0 1 6
ff	1,812	1,812	2 2 3
m	1,802	1,802	1 3 3
mf	1,755	1,755	0 3 4
f	1,688	1,687	3 1 0
m	1,672	1,672	2 2 4
		1,669	3 1 1
m	1,664	1,663	0 4 0
		1,664	1 3 4
m	1,659	1,659	0 2 6
ff	1,618	1,618	3 1 2
f	1,571	1,570	1 4 1
f	1,566	1,566	1 0 7
f	1,544	1,547	2 3 3
		1,545	2 0 6
		1,544	3 1 3
ff	1,531	1,531	3 2 1
		1,528	1 4 2
ff	1,524	1,526	1 3 5
		1,524	1 1 7
ff	1,505	1,505	2 1 6
m	1,492	1,492	3 2 2
		1,491	3 0 4
f	1,464	1,465	1 4 3
f	1,454	1,454	3 1 4
		1,457	2 3 4
ff	1,447	1,449	0 3 6
fff	1,416	1,417	1 2 7
ff	1,403	1,404	2 4 0
			0 1 8
		1,401	2 2 6
fff	1,387	1,388	1 4 4
		1,385	1 0 8

Les distances réticulaires observées et calculées ainsi que les indices des 40 premières raies du spectre de poudre de $NaCaAsO_4\alpha$ sont rassemblées dans le tableau XI.

$NaCaAsO_4\gamma$ cristallise dans le même système que $Ca_2SiO_4\gamma$ qui est celui de l'olivine. PAQUES-LEDENT (8) signale cette forme comme étant celle de $NaCaAsO_4$ basse température.

Par analogie avec $Ca_2SiO_4\gamma$ indexé par YANNAQUIS (10), nous avons déterminé les paramètres de $NaCaAsO_4\gamma$:

$$a = 5{,}232 \pm 0{,}002 \text{ Å}$$
$$b = 6{,}653 \pm 0{,}002 \text{ Å}$$
$$c = 11{,}487 \pm 0{,}003 \text{ Å}$$
$$GS = D_{2h}^{16} = Pcmn.$$

Les distances réticulaires correspondant aux 43 premières raies du spectre de poudre sont groupées dans le tableau XII.

La densité de $NaCaAsO_4\gamma$ mesurée au picnomètre impose 4 motifs par maille d'où $d_{calc} = 3{,}35$.

Conclusions.

Par étude du système $Na_3AsO_4 - Ca_3(AsO_4)_2 - H_2O$, nous avons mis au point la préparation de l'orthoarséniate de sodium et de calcium : $NaCaAsO_4.7{,}5\ H_2O$ non signalé auparavant.

Ce sel cristallise dans le système orthorhombique. Son degré d'hydratation (7,5 H_2O) déterminé par ATG, se trouve confirmé par l'accord entre la densité mesurée et celle calculée.

Par ATG en courant d'air humide, nous avons isolé trois hydrates intermédiaires : $NaCaAsO_4.3\ H_2O$, $NaCaAsO_4.2\ H_2O$ et $NaCaAsO_4.H_2O$, sels nouveaux que nous avons caractérisés par leurs distances réticulaires.

$NaCaAsO_4$ provenant de la déshydratation de l'arséniate à 7,5 H_2O et ayant la forme α peut garder dans son réseau jusqu'à 2,5 % d'eau qui ne sont complètement éliminés que vers 630 °C.

Les températures de transformations cristallines de $NaCaAsO_4$, dépendent de la vitesse de chauffe : plus cette vitesse est grande, plus les différentes variétés apparaissent avec retard ; de plus certaines de ces formes n'ont pu être obtenues à froid. Toutefois la diffraction des rayons X en montée et en paliers de température nous a révélé l'existence de quatre variétés $NaCaAsO_4$: δ à partir de 285 °C, γ à partir de 485 °C, β à partir de 765 °C et α à température ordinaire par trempe de δ et β.

Alors que pour δ et β nous n'avons mesuré que les distances réticulaires, pour α et γ nous avons déterminé les paramètres et le groupe d'espace. En comparant nos résultats à ceux d'autres auteurs, nous avons constaté que $NaCaAsO_4$ basse température ($b\theta$) de KLEMENT et KRESSE serait $NaCaAsO_4\alpha$, mais contrairement à ce qu'ils indiquent $NaCaAsO_4b\theta$ ou α n'est pas comparable à $K_2SO_4\beta$ mais à Na_2SO_4III, ce qui nous a amenés à trouver d'autres paramètres et à attribuer à cette forme le GS D_{2h}^{17}.

Bibliographie.

(1) N. ARIGUIB-KBIR, F. RÉMY et H. GUÉRIN, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 1917.
(2) N. ARIGUIB-KBIR et H. GUÉRIN, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 1254.
(3) H. FISCHMEISTER, *Acta crystallogr.*, 1954, **7**, 776.
(4) G. Le FLEM et R. OLAZCUAGA, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 2769.
(5) H. GUÉRIN, *Ann. chim.*, 1941, **16**, 11, 144.
(6) R. KLEMENT et P. KRESSE, *Z. anal. chem.*, 1961, **310**, 53.
(7) J. KRACEK, *Physical chem.*, 1929, **33**, 2, 1281.
(8) M. T. PAQUES-LEDENT, *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1972, **274**, 1998.
(9) R. STAHL-BRASSE, N. ARIGUIB-KBIR et H. GUÉRIN, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 2828.
(10) N. YANNAQUIS, *Rev. Matériaux construction*, 1955, p. 213.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France.*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 2e trimestre 1973.
Masson et Cie éditeurs, Paris.

Imprimé en France.

Proposition de Jury :

MM. LES PROFESSEURS : H. GUERIN - Président

C. MAZIERES) Examinateurs

A.P. ROLLET)

RESUME DE LA THESE DE DOCTEUR-ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée par Mme Najia ARIGUIB-KBIR

Licenciée ès-Sciences Physiques

Thèse préparée au Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles sous la direction de Monsieur le Professeur Henri GUERIN.

" CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ORTHOARSENIATES DOUBLES ALCALINS ALCALINO-TERREUX "

L'objet de ce travail a été de mettre au point des méthodes de préparation des orthoarséniates doubles alcalins-alcalino-terreux, les cations alcalins (M^{I}) étant Li^{+}, Na^{+}, K^{+} et NH_4^{+} et les cations alcalino-terreux (M^{II}) Ca^{++}, Sr^{++} et Ba^{++}, puis de déterminer les caractéristiques physiques et radiocristallographiques des orthoarséniates doubles obtenus, d'en faire l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle et d'en étudier le polymorphisme qui avait été signalé par certains auteurs.

Le premier mode de préparation basé sur la réaction dans l'état solide, consiste à chauffer des mélanges stoéchiométriques, homogénéisés, de méta ou pyroarséniates avec des carbonates ; le schéma de ces réactions est le suivant :

$$M^{II}_2 As_2O_7 + M^{I}_2 CO_3 \longrightarrow 2\, M^{I} M^{II} AsO_4 + CO_2\uparrow$$

$$M^{I} AsO_3 + M^{II}CO_3 \longrightarrow M^{I}M^{II} AsO_4 + CO_2\uparrow$$

M^{I} = Li, Na ou K $\qquad\qquad$ M^{II} = Ca, Sr ou Ba.

Ces réactions ont d'abord été étudiées à la thermobalance sur des quantités de l'ordre de la millimole, de façon à déterminer les températures minimales auxquelles elles commencent d'une part, et sont complètes d'autre part. Une fois ces caractéristiques définies, nous avons préparé les sels doubles en plus grande quantité en utilisant un four à moufle thermostaté. Alors que les réactions où intervient Na ou K ont abouti aux orthoarséniates doubles, celles où M^{I} = Li n'ont fourni qu'un mélange d'arséniate trilithique et d'arséniate trialcalino-terreux.

En soumettant ces orthoarséniates doubles à une atmosphère ayant une tension de vapeur d'eau d'environ 15,4 mmHg, nous avons obtenu les hydrates de la plupart d'entre eux , à savoir :

$NaSrAsO_4.9H_2O$ signalé auparavant,

$NaBaAsO_4.9H_2O$, $KCaAsO_4.8H_2O$, $KSrAsO_4.8H_2O$ et $KBaAsO_4.8H_2O$, inconnus jusqu'alors.

Une technique de préparation de certains orthoarséniates doubles hydratés pouvant être déduite de la connaissance des diagrammes de solubilité des systèmes $Na_3AsO_4 - M^{II}_3(AsO_4)_2 - H_2O$ et $K_3AsO_4 - M^{II}_3(AsO_4)_2 - H_2O$ à la température ordinaire, il a été intéressant d'établir ceux-ci.

Cette étude a montré qu'en dehors des orthoarséniates doubles hydratés indiqués ci-dessus, on pouvait caractériser deux nouveaux sels : $NaCaAsO_4.7,5\ H_2O$ et $KCaAsO_4.7H_2O$.

La connaissance des diagrammes de solubilité $M^{I}_3AsO_4 - M^{II}_3(AsO_4)_2.H_2O$, nous a permis de déduire des modes de préparation des orthoarséniates doubles alcalins-alcalino-terreux hydratés, en quantité voulue.

Nous avons par ailleurs fait quelques essais de préparation par réaction d'ammoniac et d'eau vapeur sur des pyroarséniates alcalino-terreux. Seul, le sel $NH_4CaAsO_4.7H_2O$ a été isolé dans ces conditions.

Tous les orthoarséniates doubles préparés par l'une ou l'autre de ces méthodes étaient bien cristallisés. Leurs spectres X de poudre sont généralement à raies fines, ce qui nous a permis dans la plupart des cas de déterminer la maille cristalline:

- $NaCaAsO_4.7,5\ H_2O$ est orthorhombique avec

  $a = 6,807$ Å , $b = 11,343$ Å , $c = 14,181$ Å et $Z = 4$.

- $NaSrAsO_4.9H_2O$ et $NaBaAsO_4.9H_2O$
  sont cubiques simples avec comme paramètre respectif

  10,700 Å et 10,847 Å et $Z = 4$.

- $KCaAsO_4.7H_2O$ est hexagonal avec
  $a = 12,240$ Å , $c = 6,380$ Å et $Z = 3$.

- $KCaAsO_4.8H_2O$ est orthorhombique avec
  $a = 7,099$ Å , $b = 7,142$ Å , $c = 11,702$ Å et $Z = 2$.

- $KSrAsO_4.8H_2O$ et $KBaAsO_4.8H_2O$.

Leur aspect au microscope est celui d'un composé à maille quadratique. Malheureusement, les essais de détermination du système par traitement à l'ordinateur du spectre n'ont pas permis de confirmer ce fait, ni de proposer un autre système.

L'analyse thermogravimétrique de $NaCaAsO_4.7,5H_2O$ notamment en courant d'air humide, a mis en évidence l'existence de $NaCaAsO_4.3H_2O$, $NaCaAsO_4.2H_2O$ et $NaCaAsO_4.H_2O$ qui ont chacun un spectre X caractéristique et qui n'avaient pas été signalés jusqu'ici.

Celle de $KCaAsO_4.7$ et $8\ H_2O$ révèle la formation d'un bi et d'un monohydrate, mais mal cristallisés. Quant à $NaSrAsO_4.9H_2O$, $NaBaAsO_4.9H_2O$, $KSrAsO_4.8H_2O$ et $KBaAsO_4.3H_2O$, ils s'hydrolysent au cours de leur déshydratation en fournissant des mélanges d'arséniates trialcalins et d'arséniates tristrontique apatitique ou tribarytique anhydre.

Les orthoarséniates doubles alcalins-alcalino-terreux préparés soit par réaction dans l'état solide, soit par déshydratation des orthoarséniates doubles hydratés, se présentent la plupart du temps sous plusieurs variétés polymorphiques dont certaines avaient été signalées.

Afin d'observer toutes les formes susceptibles d'apparaître, nous avons effectué des analyses thermiques différentielles et des diagrammes de poudre en montée de température, à partir des hydrates.

Ainsi $NaCaAsO_4$ peut cristalliser dans quatre systèmes différents selon la température et le traitement qu'il a subi :

- $NaCaAsO_4.7,5\ H_2O$

$\xrightarrow{38°C}$ Na $CaAsO_4$ amorphe

$\xrightarrow{285°C}$ $NaCaAsO_4$ δ

$\xrightarrow{485°C}$ $NaCaAsO_4$ γ

$\xrightarrow{765°C}$ $NaCaAsO_4$ β

Par trempe de $NaCaAsO_4$ δ ou β, on obtient $NaCaAsO_4$ α qui cristallise dans le système orthorhombique type Na_2SO_4 III avec

$a = 5,817$ Å, $b = 9,212$ Å, $c = 7,148$ Å $Z = 4$ et G.S. = D_{2H}^{17} = Cmcm.

$NaCaAsO_4$ γ qui ne se transforme pas au refroidissement et peut, par conséquent être trempé, cristallise dans le système orthorhombique type olivine avec

$a = 5,232$ Å, $b = 6,653$ Å, $c = 11,487$ Å, $Z = 4$ et G.S. = D_{2H}^{16} = Pcmn.

Les formes δ et β n'ont été caractérisées que par leurs distances réticulaires.

On observe également les transformations suivantes:

- $NaSrAsO_4 \cdot 9H_2O \xrightarrow{40} NaSrAsO_4$ amorphe $\xrightarrow{280°C} NaSrAsO_4 \alpha \xrightarrow{530°C} NaSrAsO_4 \beta$

- $NaBaAsO_4 \cdot 9H_2O \xrightarrow{50°C} NaBaAsO_4$ amorphe $\xrightarrow{160°C} NaBaAsO_4 \alpha \xrightarrow{1015°C} NaBaAsO_4 \beta$

- $KCaAsO_4 \cdot 8H_2O \xrightarrow{50°C} KCaAsO_4$ amorphe $\xrightarrow{265°C} KCaAsO_4 \alpha \xrightarrow{800°C} KCaAsO_4 \beta$

- $KSrAsO_4 \cdot 8H_2O \xrightarrow{40°C}$ se décompose par hydrolyse $\xrightarrow{320°C} KSrAsO_4 \alpha \xrightarrow{855°C} KSrAsO_4 \beta$

- $KBaAsO_4 \cdot 8H_2O \xrightarrow{25°C}$ se décompose par hydrolyse $\xrightarrow{250°C} KBaAsO_4 \alpha \xrightarrow{980°C} KBaAsO_4 \beta$

$NaCaAsO_4$ α , γ , et δ , $NaSrAsO_4$ α sont des formes nouvelles.

Parmi les températures de transformations indiquées dans ce texte, seules celles du passage de $NaCaAsO_4$ γ à $NaCaAsO_4$ β et de $KBaAsO_4$ α à $KBaAsO_4$ β avaient été signalées par KLEMENT et KRESSE. Les autres ont été déterminées lors des essais de diffraction des rayons X en montée de température.